

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 043 357 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
11.10.2000 Patentblatt 2000/41

(51) Int. Cl.⁷: **C08K 5/54**

(21) Anmeldenummer: **00106928.5**

(22) Anmeldetag: **31.03.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(71) Anmelder:
**Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
60287 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:
**Luginsland, Hans-Detlef, Dr.
50968 Köln (DE)**

(30) Priorität: **03.04.1999 DE 19915281**

(54) **Kautschukmischungen**

(57) Kautschukmischungen, die ein Organosilan
der allgemeinen Struktur $R^1R^2R^3Si-R^4-Z$ (I) enthalten.

EP 1 043 357 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Herstellung von Formkörpern.

5 [0002] Es ist bekannt, schwefelhaltige Organosiliciumverbindungen, wie 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan oder Bis-(3-[Triethoxysilyl]-propyl)tetrasulfan als Silanhafvermittler oder Verstärkungsadditiv in oxidisch gefüllten Kautschukmischungen, unter anderem für die Herstellung von Laufflächen und andere Teile von Autoreifen einzusetzen (DE 2 141 159, DE 2 212 239, DE 195 444 69 A1, US 3 978 103, US 4 048 206, EP 784 072 A1).

10 [0003] Zudem ist die zusätzliche Verwendung von Alkylsilanen in Kautschukmischungen um die Mischungsviskosität abzusenken bekannt (EP 795 577 A1, EP 864 605 A2).

[0004] Bei der Herstellung von Kautschukmischungen mit Organosilanen und einem Füllstoff, beispielsweise einer gefällten Kieselsäure, vollzieht sich während des Mischprozesses, beispielsweise in einem Innenmischer, eine chemische Reaktion. Bei dieser chemischen Reaktion handelt es sich um eine Kondensationsreaktion, die mit einer erheblichen Freisetzung von Alkohol verbunden ist. Wie in der Literatur beschrieben [A.Hunsche, U.Görl, A.Müller, M.Knaack, T.Göbel, *Kautsch. Gummi, Kunstst.* **50**, 881 (1997)], setzt sich diese Kondensationsreaktion aus einer Primärreaktion, bei der eine Ethoxygruppe mit einer Silanolgruppe der Kieselsäure reagiert, und einer Sekundärreaktion zwischen zwei Ethoxygruppen, die zu einer Quervernetzung zwischen den Silanmolekülen führt, zusammen. Durch diese Reaktionen können bei der Verwendung von triethoxyfunktionalisierten Silanen, nach dem Stand der Technik, bis zu drei Mol Ethanol pro Mol Silizium abgespalten werden.

20 [0005] Dieser abgespaltene Alkohol verursacht teilweise erhebliche technische Probleme bei der Weiterverarbeitung der Kautschukmischungen, wie Mischungsporosität bei der Extrusion oder unerwünschter Blasenbildung im Kautschuk selbst. Desweiteren ist eine Reduktion der Freisetzung von Alkohol während der Umsetzung aus Gesundheits- und Umweltgründen erwünscht.

25 [0006] Es wurde nun gefunden, daß diese Nachteile des Standes der Technik durch den Einsatz von Organosilanen, die anstatt der bisher verwendeten Trialkoxysilylfunktion Silylfunktionen mit weniger Alkoxygruppen besitzen, stark reduziert werden können.

[0007] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Organosilanen der allgemeinen Struktur $R^1R^2R^3Si-R^4-Z$ (I), wobei das Organosilan weniger als 3 Ethoxygruppen pro Silizium aufweisen kann.

30 [0008] Gegenstand der Erfindung sind Kautschukmischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, daß sie Organosilane der allgemeinen Struktur



35 worin

$R^1 R^2 R^3$ unabhängig voneinander, H, (C₁-C₄)Alkyl, (C₁-C₄)Alkoxy, Halogen bedeuten und die Anzahl der Alkylgruppen ≥ 1 ist; R^4 eine lineare oder verzweigte (C₁-C₁₈)Alkylidengruppe ist; Z= H, Halogen, SCN, SH, $S_x-R^4-SiR^1R^2R^3$, wobei x einen Wert von 2 bis 10 einnehmen kann, enthalten.

40

[0009] Bevorzugt sind Organosilane der oben beschriebenen Art mit Dialkylmonoalkoxysilylfunktionen anstatt der üblicherweise verwendeten Trialkoxysilylfunktionen. Insbesondere bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]polysulfan) Silane.

45 [0010] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend Kautschuk, Füllstoff insbesondere auch gefällte Kieselsäure ggf. weitere Kautschukhilfsmittel, sowie mindestens ein Organosilan, welches aus den oben beschriebenen Struktureinheiten aufgebaut ist und welches in Mengen von 0,1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Kautschuks, eingesetzt wird.

[0011] Aufgrund der geringeren Anzahl an Alkoxygruppen in den Organosilanen der allgemeinen Struktur (I) reduziert sich die unangenehme Alkoholfreisetzung bei der Verwendung dieser in Kautschukmischprozessen. Verglichen mit der bekannten Arbeitsweise, beispielsweise durch einfache Verwendung von Bis-(3-[Triethoxysilyl]-propyl)-tetrasulfan (TESPT) als Haftvermittler verringert sich die maximal mögliche Alkoholentwicklung um 66 %.

50 [0012] Überraschenderweise wurde nur weiterhin gefunden, daß die mit den erfindungsgemäßen Silanen hergestellten Kautschukmischungen und die daraus hergestellten Vulkanisate gegenüber der Referenz mit einer Triethoxysilylfunktion, gemäß dem Stand der Technik, keine Nachteile hinsichtlich ihrer gummitecnischen Eigenschaften aufweisen (Beispiel 1 und 2).

55 [0013] Die Zugabe der erfindungsgemäßen Organosilane sowie die Zugabe der Füllstoffe erfolgt bevorzugt bei Massetemperaturen von 100 bis 200 °C, sie kann jedoch auch später bei tieferen Temperaturen (40 bis 100 °C) z.B. zusammen mit weiteren Kautschukhilfsmitteln erfolgen.

EP 1 043 357 A1

[0014] Die Organosilane können sowohl in reiner Form als auch aufgezogen auf einen inerten organischen oder anorganischen Träger dem Mischprozeß zugegeben werden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Kieselsäuren, natürliche oder synthetische Silikate, Aluminiumoxid oder Ruße.

[0015] Als Füllstoffe kommen für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen in Frage:

- 5
 - Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können ggf. auch Heteroatome wie z.B. Si enthalten.
- 10
 - hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammen-hydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden vorliegen.
- 15
 - Synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikate wie Magnesiumsilikat oder -Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.
 - Natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäuren.
- 20
 - Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.

[0016] Bevorzugt werden Ruße mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g oder hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt durch Fällung von Lösungen von Silikaten, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g in Mengen von 5 bis 150 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Teile Kautschuk, eingesetzt.

- 25
 - Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführung des Verfahrens werden 10 bis 150 Gew.-Teile helle Füllstoffe, gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 0,3 bis 10 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel (I), jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt.

[0018] Für die Herstellung erfindungsgemäßer Kautschukmischungen eignen sich neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie umfassen u. a.

- Polybutadien (BR)
- 35
 - Polyisopren (IR)
 - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR)
 - Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR)
- 40
 - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR)
 - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR)
- 45
 - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM)

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte Lösungs SBR-Kautschuke mit einer Glastemperatur oberhalb von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.

- 50
 - [0019] Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere Kautschukhilfsprodukte, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol, die der Kautschukindustrie bekannt sind, enthalten.

- 55
 - [0020] Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-% bezogen auf Kautschuk. Die Organosilane mit kautschukreaktiven Gruppen können alleine als Vernetzer dienen. In der Regel empfiehlt sich die Zugabe von weiteren Vernetzern. Als weitere bekannte Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden. Die

EP 1 043 357 A1

erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Vulkanisationsbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Guanidine, Thiurame, Dithiocarbamate, Thioharnstoffe und Thiocarbonate. Die Vulkanisationsbeschleuniger und Schwefel oder Peroxide werden in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt.

- 5 [0021] Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls Kautschukhilfsmitteln und den Silanen der allgemeinen Struktur (I) kann in üblichen Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, z.B. für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlauf-
- 10 flächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

Beispiele: Herstellung der Kautschukmischungen und Vulkanisate

15 Allgemeine Durchführungsvorschrift

- [0022] Die Gummimischung wird zweistufig in einem Innenmischer (Werner&Pfleiderer GK1.5N) mit einer Mischzeit von 6 und 5 Minuten bei einer Umdrehungszahl von 60-70 UPM bis zu einer Ausstoßtemperatur von maximal 155°C, gefolgt von einer Aufmischstufe in einem Innenmischer bei maximal 90°C, entsprechend der Rezeptur wie in fol-
- 20 gender Tabelle 1 angegeben, hergestellt. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks.

[0023] Allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisate sind beispielsweise beschrieben in: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

- [0024] Die Vulkanisationszeit bei 165°C beträgt für die Prüfkörper in Beispiel 1 16 min, für die in Beispiel 2 30 Minuten.
- 25

Tabelle 1

Substanz	Menge [phr]
1. Stufe	
Buna VSL 5025-1	96.0
Buna CB 24	30.0
Ultrasil VN3	80.0
ZnO	3.0
Stearinsäure	2.0
Naftolen ZD	10.0
Vulkanox 4020	1.5
Protector G35P	1.0
Silan	gemäß Bsp. 1, 2
2. Stufe	
Batch Stufe 1	
3. Stufe	
Batch Stufe 2	
Perkacit TBZTD	0.2
Vulkacit D	2.0
Vulkacit CZ	1.5
Schwefel	1.5

- [0025] Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer

EP 1 043 357 A1

AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Von dem Butadien sind 73 % 1,2, 10 % cis 1,4 und 17 % trans 1,4 verknüpft. Das Copolymer enthält 37,5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1 + 4/100°C) von 50±5 auf.

[0026] Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis 1,4 Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis 1,4-Gehalt von 97 %, einem trans 1,4-Gehalt von 2 %, einem 1,2-Gehalt von 1 % und einer Mooney-Viskosität zwischen 39 und 49.

[0027] Die Kieselsäure VN3 der Degussa AG besitzt eine BET-Oberfläche von 175 m²/g. TESPD (Bis-(3-[Triethoxysilyl]-propyl)disulfan) aus dem Referenzbeispiel 1 wird gemäß Patent D 195 414 04 hergestellt. Das Silan aus Beispiel 2, Bis-(3-[Dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan, wird nach dem Stand der Technik durch die Hydrosilylierung von Chlor-dimethylsilan mit Allylchlorid, einer anschließenden Ethanololyse und Schwefelung analog zu dem in Patent D 197 342 95 A1 angegebenen Verfahren hergestellt.

[0028] Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um PPD der Bayer AG und Protektor G35P ist ein Ozonschutzwachs der HB-Füller GmbH. Vulkacit D (DPG) und Vulkacit CZ (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkacit TBZTD ist ein Handelsprodukt der Flexis S.A..

[0029] Die gummithechnische Prüfung erfolgt gemäß den in Tabelle 2 angegebenen Prüfmethoden.

Tabelle 2

Physikalische Testung	Norm/ Bedingungen
ML 1+4, 100°C	DIN 53523/3, ISO 667
Vulkameterprüfung, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Zugversuch am Ring, 23°C	DIN 53504, ISO 37
Zugfestigkeit	
Spannungswerte	
Bruchdehnung	
Shore-A-Härte, 23°C	DIN 53 505
Ball-Rebound, 0, 23 und 60°C	ASTM D 5308
Viskoelast. Eigen., 0 und 60°C	DIN 53 513, ISO 2856
E*	
tan δ	
DIN-Abrieb, 10 N Kraft	DIN 53 516
Dispersion	ISO/DIS 11345

Beispiele 1 und 2:

[0030] Die Durchführung der Beispiele 1 (Vergleichsbeispiel) und 2 erfolgt gemäß der Allgemeinen Durchführungsvorschrift.

[0031] In Abänderung zu Vergleichsbeispiel 1 mit 5.8 phr TESPD, wird der Mischung in Beispiel 2 4.3 phr Bis-(3-[Dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan, dies entspricht einer äquimolaren Dosierung, zugegeben. Folgende gummithechnische Daten für Rohmischung und Vulkanisat ergeben sich (Tabelle 3):

Tabelle 3

Rohmischung			
Merkmal	Einheit	Bsp. 1	Bsp. 2
ML(1+4) (3.Stufe)	[ME]	69	74
MDR, 165°C			
Dmax-Dmin	[dNm]	14,1	13,8
t 10%	[min]	2,4	3,1
Vulkanisat			
Merkmal	Einheit	Bsp. 1	Bsp. 2
Zugversuch am Ring			
Zugfestigkeit	[MPa]	16,3	17,1
Spannungswert 100%	[MPa]	1,5	1,6
Spannungswert 300%	[MPa]	6,2	6,4
Bruchdehnung	[%]	540	560
Shore-A-Härte	[SH]	60	59
DIN-Abrieb	[mm ³]	100	110
Ball-Rebound (0°C)	[%]	12,5	11,6
Ball-Rebound (23°C)	[%]	34,3	32
Ball-Rebound (60°C)	[%]	59,8	59,4
Dynamische Prüfung			
Dyn. Modul E* (0°C)	[MPa]	16,7	17,1
Dyn. Modul E* (60°C)	[MPa]	7,3	7,3
Verlust Modul tan δ (0°C)	[-]	0,444	0,476
Verlust Modul tan δ (60°C)	[-]	0,143	0,131
Dispersion	[-]	6	6

[0032] Die Daten in Tabelle 3 belegen, daß bei der Verwendung des erfindungsgemäßen Dimethylethoxysilans (Bsp.2) keine Verschlechterung der gummitechnischen Eigenschaften gegenüber dem Triethoxysilan (Bsp.1) nach dem Stand der Technik zu verzeichnen ist. Vielmehr ist sogar ein Vorteil in dem abgesenkten tan δ (60°C)-Wert zu erkennen, der mit dem Rollwiderstand korreliert.

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen,
gekennzeichnet dadurch,
daß sie Organosilane der allgemeinen Struktur



(I)

worin

EP 1 043 357 A1

R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander, H, (C_1-C_4) Alkyl, (C_1-C_4) Alkoxy, Halogen bedeuten und die Anzahl der Alkylgruppen ≥ 1 ist; R^4 eine lineare oder verzweigte (C_1-C_{18}) Alkylidengruppe ist; Z= H, Halogen, SCN, SH, $Sx-R^4-SiR^1R^2R^3$, wobei x einen Wert von 2 bis 10 einnehmen kann, enthalten.

- 5 2. Kautschukmischungen gemäß dem Anspruch 1
dadurch gekennzeichnet,
daß sie ein Organopolysulfansilan und ein Organoalkylsilan enthalten.
- 10 3. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 und 2
dadurch gekennzeichnet,
daß sie die Organosilane in einer Menge von 0,1 bis 15 Gew.%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Kautschuks, enthalten.
- 15 4. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 3
dadurch gekennzeichnet,
daß das Organopolysulfansilan ein Silan mit:
- $R^1 =$ Ethoxy oder Methoxy, $R^2 = R^3 =$ Methyl, $R^4 =$ Propyl oder Isobutyl, und $Z = Sx-R^4-SiR^1R^2R^3$, wobei x im statistischen Mittel 2 bis 4 ist, ist.
- 20 5. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 4
dadurch gekennzeichnet,
daß das Organoalkylsilan ein Silan mit:
- 25 $R^1 =$ Ethoxy oder Methoxy, $R^2 = R^3 =$ Methyl und $R^4 = (C_1-C_{18})$ Alkyl ist.
- 30 6. Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen Synthesekautschuk, eine Kieselsäure als Füllstoff und eines der beiden Organosilanpolysulfane Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)tetrasulfan oder Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan erhalten.
- 35 7. Kautschukmischungen gemäß gemäß den Ansprüchen 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß sie einen Synthesekautschuk, eine Kieselsäure als Füllstoff und eines der beiden Organosilanpolysulfane Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)tetrasulfan oder Bis-(3-[dimethylethoxysilyl]-propyl)disulfan sowie ein Alkylsilan enthalten.
- 40 8. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 7, die neben dem Kautschuk mindestens einen weiteren Füllstoff enthalten,
dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Organosilanpolysulfan gemäß einem der Ansprüche 1 und 4 verwendet.
- 45 9. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen, die neben dem Kautschuk mindestens einen weiteren Füllstoff enthalten,
dadurch gekennzeichnet,
daß man ein Organosilanpolysulfan und ein Organoalkylsilan gemäß einem der Ansprüche 1, 4 und 5 verwendet.
- 50 10. Formkörper, erhältlich aus einer Kautschukmischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.
- 55 11. Formkörper gemäß Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich um einen Luftreifen handelt.
12. Formkörper gemäß Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß es sich um eine Reifenlauffläche handelt.
13. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 zur Herstellung von Formkörpern,

EP 1 043 357 A1

insbesondere Luftreifen oder Reifenlaufflächen.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 6928

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 680 997 A (BAYER AG) 8. November 1995 (1995-11-08) * Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5; Ansprüche; Beispiele *	1,3,4,8, 10-13	C08K5/54
X	EP 0 732 362 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 18. September 1996 (1996-09-18) * Seite 16, Zeile 29, 34 und 41 * * Anspruch 21 *	1,3-5,8, 10-13	
D,X	EP 0 864 605 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 16. September 1998 (1998-09-16) * Seite 12, Zeile 26; Ansprüche *	1-5,8-13	
A	EP 0 785 206 A (GOODYEAR TIRE & RUBBER) 23. Juli 1997 (1997-07-23) * Seite 7, Zeile 29 - Zeile 30; Anspruch 5 *	6	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTES SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C08K
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 26. Juli 2000	Prüfer Van Humbeeck, F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung eingeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument 8 : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1603 (3.12.1997) (P41033)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 00 10 6928

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

26-07-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0680997 A	08-11-1995	DE 4415658 A	09-11-1995
		CA 2148333 A	05-11-1995
		DE 59503753 D	05-11-1998
		JP 7304905 A	21-11-1995
		US 5650457 A	22-07-1997
EP 0732362 A	18-09-1996	US 5580919 A	03-12-1996
		AU 693656 B	02-07-1998
		AU 4807096 A	26-09-1996
		BR 9600999 A	30-12-1997
		CA 2160637 A	15-09-1996
		CN 1138600 A	25-12-1996
		DE 69602656 D	08-07-1999
		DE 69602656 T	10-02-2000
		ES 2132791 T	16-08-1999
		JP 8259739 A	08-10-1996
		TR 960874 A	21-10-1996
		US 5674932 A	07-10-1997
EP 0864605 A	16-09-1998	US 5914364 A	22-06-1999
		BR 9800807 A	14-12-1999
		CA 2228987 A	10-09-1998
		JP 10251450 A	22-09-1998
EP 0785206 A	23-07-1997	US 5663358 A	02-09-1997
		CA 2180888 A	23-07-1997
		JP 10001487 A	06-01-1998

EPO FORM P4481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82